

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/02669 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 65/20,  
65/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07427

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. Juni 2001 (29.06.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 32 266.2 3. Juli 2000 (03.07.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNER, Gerd  
[DE/DE]; Im Klipfel 18, 69254 Malsch (DE). DOM-  
SCHKE, Thomas [DE/DE]; Franz-Stützel-Str. 46, 67346  
Speyer (DE). FISCHER, Rolf-Hartmuth [DE/DE];

Bergstr. 98, 69121 Heidelberg (DE). HAUBNER, Martin  
[DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 5, 67117 Limburgerhof (DE).  
SIGWART, Christoph [DE/DE]; Siegfriedstrasse 14,  
69198 Schriesheim (DE). STEINBRENNER, Ulrich  
[DE/DE]; Müller-Thurgau-Weg 20, 67435 Neustadt (DE).  
TRAGUT, Christian [DE/BE]; Hemelakess, 2930  
Brasschaat (BE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR THE SINGLE-STEP PRODUCTION OF POLYTETRAHYDROFURAN AND  
TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERBESSERTES VERFAHREN ZUR EINSTUFIGEN HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFU-  
RAN UND TETRAHYDROFURAN-COPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the single-step production of polytetrahydrofuran and/or tetrahydrofuran copoly-  
mers having an average molecular weight of 650 to 5000 daltons by polymerizing tetrahydrofuran on an acidic heterogeneous catalyst  
in the presence of at least one telogen and/or comonomer of the group of the alpha, omega diols, water, polytetrahydrofuran having  
a molecular weight of 200 to 700 daltons and/or of the cyclic ethers, characterized by a) removing the suspended and/or dissolved  
catalyst components and/or secondary products of the catalyst contained in the polymerization product, b) carrying out a separation  
in at least one distillation step from the resulting catalyst-free polymerization product to give a distillation product that contains the  
polymerization product and at least one tetrahydrofuran fraction, and returning at least part of the tetrahydrofuran fraction to the  
polymerization, and c) removing from the distillation residue of processing step b) the low-molecular polytetrahydrofuran and/or  
tetrahydrofuran copolymers that have an average molecular weight of 200 to 700 daltons, and obtaining a polytetrahydrofuran and/or  
tetrahydrofuran copolymer that has an average molecular weight of 650 to 5000 daltons.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran  
und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton durch die Polymerisation von  
Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der  
Gruppe der alpha, omega Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder der cycli-  
schen Ether, dadurch gekennzeichnet, dass a) die im Polymerisationsausstrag enthaltenen suspendierten und/oder gelösten Katalysa-  
toranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte abgetrennt werden, b) aus dem erhaltenen katalysatorfreien Polymerisationsausstrag in  
mindestens einer Destillationsstufe eine Auftrennung in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und  
mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion durchgeführt wird und die Tetrahydrofuranfraktion zumindest teilweise in die Polymeri-  
sation zurückgeführt wird und c) aus dem Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) niedermolekulares Polytetrahydrofuran  
und/oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt wird und Polytetrahy-  
drofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen wird.

WO 02/02669 A1

## Verbessertes Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran und Tetrahydrofuran-Copolymeren

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren, heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers ausgewählt aus alpha, omega-Diolen, Wasser, Polytetrahydrofuran eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder cyclischen Ethern unter Rückführung mindestens einer Teilmenge des nicht umgesetzten Tetrahydrofurans.

15 Polytetrahydrofuran - im folgenden PTHF genannt - das auch als Polyoxybutylenglykol bekannt ist, wird in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie als vielseitiges Zwischenprodukt verwendet und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren. Daneben ist es, wie auch einige seiner Derivate, in vielen Anwendungsfeldern ein wertvoller Hilfsstoff, so zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärben (Deinken) von Altpapier.

25 PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran - im folgenden kurz THF genannt - an geeigneten Katalysatoren hergestellt. Durch Zugabe geeigneter Reagenzien kann die Kettenlänge der Polymerketten gesteuert werden und so das mittlere Molekulargewicht auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Solche Reagenzien werden Kettenabbruchreagenzien oder "Telogene" genannt. Durch die Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an ein oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

35 So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHFs hergestellt werden, die anschließend durch Verseifung oder Umesterung in PTHF umgewandelt werden müssen. Man bezeichnet 40 diese Verfahren daher als zweistufige PTHF-Verfahren.

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHFs eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogene wie auch als Comonomere bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene

## 2

mit zwei Hydroxygruppen wie die Diole (Dialkohole). Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere 5 cyclische Ether wie 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren - im folgenden THF- 10 Copolymere genannt - und ermöglicht es auf dieser Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

Großtechnisch werden ganz überwiegend zweistufige Verfahren durchgeführt, bei denen Tetrahydrofuran z. B. in Gegenwart von 15 Fluorsulfonsäure zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu Polytetrahydrofuran hydrolysiert wird. Weiterhin wird Tetrahydrofuran z. B. mit Acetanhydrid in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu Polytetrahydrofuran-Diacetat polymerisiert und anschließend z. B. mit Methanol zu Polytetra- 20 hydrofuran umgeestert. Nachteilig an derartigen Verfahren ist, daß zweistufig gearbeitet werden muss und dass Nebenprodukte wie z. B. Flußsäure und Methylacetat anfallen.

Die einstufige Synthese von PTHF wird durch THF-Polymerisation 25 mit Wasser, 1,4-Butandiol oder niedermolekularem PTHF als Telogen an sauren Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatoren sind sowohl homogene im Reaktionssystem gelöste Systeme als auch heterogene, das heißt weitgehend ungelöste Systeme, bekannt.

30 EP-B-126 471 beschreibt wasserhaltige Heteropolysäuren, wie beispielsweise Wolframatophosphorsäure zur einstufigen PTHF-Synthese mit Wasser als Telogen und EP-B-158 229 offenbart die gleichen Katalysatoren zur einstufigen PTHF-Synthese mit Diolen wie 1,4-Butandiol als homogene Katalysatoren. Unter den beschriebenen 35 Reaktionsbedingungen bilden sich zwei flüssige Phasen aus, eine katalysatorhaltige Phase, in der sich neben THF die Hauptmenge der Heteropolysäure und des Wassers findet und eine organische Phase, die hauptsächlich THF, PTHF und Restmengen des Katalysators enthält. Da die Abtrennung des homogenen Katalysators auf- 40 wendig ist, haben die heterogen katalysierten Verfahren zur einstufigen PTHF-Synthese sowie zur direkten Synthese von THF-Copolymeren an Bedeutung gewonnen.

Nach US-A 4 120 903 kann PTHF aus THF und Wasser mit Hilfe von 45 supersauren Nafion®-Ionenaustauscherharzen hergestellt werden.

## 3

DE-A 44 33 606 beschreibt unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von PTHF, durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart eines der Telogene Wasser, 1,4-Butandiol, PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 5 700 Dalton oder Gemischen dieser Telogene, wobei der Katalysator ein Trägerkatalysator ist, der eine katalytisch aktive Menge einer sauerstoffhaltigen Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische dieser Verbindungen auf einem oxidischen Trägermaterial enthält und nach Aufbringung der Vorläuferverbindungen der sauer- 10 stoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindungen von 500°C bis 1000°C kalziniert worden ist. Aus DE-A 196 49 803 ist es bekannt, die Aktivität der in der DE-A 44 33 606 beschriebenen Katalysatoren durch Promotoren zu steigern.

15 US-A 5 149 862 beschreibt sulfatdotiertes Zirkondioxid als sauren heterogenen Katalysator für die Polymerisation von Tetrahydrofuran.

Polytetrahydrofuran- und THF-Copolymer-Verkaufsprodukte müssen 20 ein bestimmtes mittleres Molekulargewicht, überwiegend im Bereich zwischen 650 und 5000 Dalton und eine enge Molgewichtsverteilung besitzen. Gleichzeitig dürfen sie bestimmte Farbzahl-Grenzwerte nicht übersteigen. So muß die Farbzahl unter 40, bevorzugt unter 20 APHA, liegen.

25 Nachteilig an den bekannten homogen oder heterogen-katalysierten Verfahren zur einstufigen Synthese von PTHF bzw. von THF-Copolymeren ist es, dass sich nicht gleichzeitig alle vorstehend genannten, für die Verkaufsprodukte erforderlichen Eigenschaften 30 des PTHFs und/oder der THF-Copolymere verwirklichen lassen. So sind zahlreiche Nachbehandlungsverfahren zur Reinigung und Reduzierung der Farbzahl der PTHFs und/oder der THF-Copolymere bekannt, bei denen die aus der Polymerisation erhaltenen Produkte, beispielsweise wie in der EP-A 424 791 mit Wasserstoff in Gegen- 35 wart eines Hydrierkatalysators, nachbehandelt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches, einstufiges Verfahren zu finden, das es ermöglicht sowohl PTHF als auch THF-Copolymere mit enger Molgewichts- 40 verteilung und geringer Farbzahl in hoher Raum-Zeit-Ausbeute und mit hoher Selektivität zu gewinnen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran (PTHF) und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren (THF-Copolymeren) durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der 45

## 4

alpha, omega-Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder der cyclischen Ether gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 5 a) die im Polymerisationsaustrag enthaltenen suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte abgetrennt werden,
- 10 b) aus dem erhaltenen katalysatorfreien Polymerisationsaustrag in mindestens einer Destillationsstufe eine Auftrennung in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion durchgeführt wird und die Tetrahydrofuranfraktion zumindest teilweise in die Polymerisation zurückgeführt wird und
- 15 c) aus dem Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) niedermolekulares Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt werden und PTHF und/oder THF-Copolymere
- 20 eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur einstufigen Synthese von PTHF und THF-Copolymeren ermöglicht es ohne ein gesondertes Nachbehandlungsverfahren sowohl PTHF als auch THF-Copolymere mit enger

25 Molgewichtsverteilung und geringer Farbzahl in hoher Raum-Zeit-Ausbeute und mit hoher Selektivität zu gewinnen. Die Rückführung des abgetrennten Tetrahydrofurans trägt zur Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens bei.

30 Erfindungsgemäß wird zunächst ein Polymerisationsprodukt durch kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Copolymers aus der Gruppe der alpha, omega-Diole, Wasser,

35 Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder cyclischen Ethern hergestellt.

Als Polymerisationskatalysatoren werden dabei bevorzugt saure heterogene Katalysatoren verwendet, die Säurezentren der Säurestärke  $H_0 < +2$  in einer Konzentration von mindestens 0,005 mmol/g

40 Katalysator, besonders bevorzugt einer Säurestärke  $H_0 < +1,5$  in einer Konzentration von mindestens 0,01 mmol/g Katalysator, aufweisen.

45 Als Polymerisationskatalysatoren können in dem erfindungsgemäßen Verfahren sulfatdotiertes Zirkondioxid, gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe, alpha-

## 5

Fluorsulfonsäuren enthaltende Polymere, Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, verwendet werden, wobei Träger-  
5 katalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die eine katalytisch aktive Menge einer Wolfram- oder Molybdänverbindung oder Gemische solcher Verbindungen enthalten, bevorzugt sind.

Sulfatdotiertes Zirkoniumdioxid, das für das erfindungsgemäße  
10 Verfahren geeignet ist, kann beispielsweise nach dem in der US-A 5 149 862 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Neben sulfatdotiertem Zirkoniumdioxid können auch alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere als Polymerisationskatalysator  
15 verwendet werden. Bevorzugt sind perfluorhaltige alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere, die zum Beispiel unter der Bezeichnung Nafion® von der Firma E.I. du Pont de Nemours and Company als Handelsprodukt vertrieben werden.

20 Geeignete Trägerkatalysatoren aus einem oxidischen Trägermaterial, die sauerstoffhaltige Molybdän- oder Wolframverbindungen oder Gemische solcher Verbindungen als katalytisch aktive Verbindungen enthalten und die weiterhin gewünschtenfalls zusätzlich mit Sulfat- oder Phosphatgruppen dotiert sein können,  
25 sind in der DE-A 44 33 606, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben. Diese Katalysatoren können wie in der DE 19641481 auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, mit einem Reduktionsmittel, bevorzugt mit Wasserstoff, vorbehandelt werden.

30 Weiterhin sind die in der deutschen Patentanmeldung DE 19649803, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschriebenen Trägerkatalysatoren geeignet, die als Aktivmasse eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/  
35 oder Wolframverbindung enthalten und die nach Aufbereitung der Vorläuferverbindungen der Aktivmasse auf den Trägermaterialvorläufer bei Temperaturen von 500°C bis 1000°C kalziniert worden sind, die einen Promotor enthalten, welcher mindestens ein Element oder eine Verbindung eines Elements der 2., 3. einschließlich der Lanthaniden, 5., 6., 7., 8. oder 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfaßt. Diese Katalysatoren enthalten im  
40 allgemeinen 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% an Promotor, berechnet als Summe seiner Bestandteile in Form ihrer Elemente und bezogen  
45 auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Die aus der DE-A 44 33 606 und der DE 196 49 803 bekannten erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren enthalten im allgemeinen 0,1 bis 50 Gew.-% der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns oder Wolframs oder der Gemische der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen dieser Metalle, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators und da die chemische Struktur der katalytisch aktiven, sauerstoffhaltigen Verbindungen des Molybdäns und/oder Wolframs bislang nicht genau bekannt ist, jeweils berechnet als  $\text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$ .

10

In der parallelen deutschen Anmeldung "Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran" mit gleichem Anmeldetag sind erfindungsgemäß anwendbare Katalysatoren, die auf einem oxidischen Träger mindestens eine katalytisch aktive, sauerstoffhaltige Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten beschrieben, bei denen der Gehalt an Molybdän und/oder Wolfram, bezogen auf den bei 400°C unter Stickstoff getrockneten Katalysator,  $x \mu\text{mol}$  (Wolfram und/oder Molybdän)/ $\text{m}^2$  Oberfläche mit  $10,1 < x < 20,9$  beträgt. Durch die gezielte Einstellung des Verhältnisses des Wolfram und/oder Molybdän-Gehaltes zur BET-Oberfläche konnte die Katalysatoraktivität deutlich gesteigert werden.

Weiterhin sind in der zweiten parallelen deutschen Anmeldung "Verbesserter Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran" mit gleichem Anmeldetag erfindungsgemäß anwendbare Katalysatoren, die auf einem oxidischen Träger mindestens eine katalytisch aktive, sauerstoffhaltige Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten und die nach Aufbringen der Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven Verbindungen auf das Trägermaterial oder einen Trägermaterial-Vorläufer bei Temperaturen von 400°C bis 900°C kalziniert worden sind, beschrieben, welche eine Porosität des Katalysators mit Transportporen jeweils eines Durchmessers von  $< 25 \text{ nm}$  und ein Volumen dieser Transportporen von mindestens  $50 \text{ mm}^3/\text{g}$  aufweisen.

35

Die in diesen beiden parallelen Anmeldungen beschriebenen Katalysatoren enthalten 0,1 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.-% der katalytisch aktiven sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung(en), berechnet als  $\text{MoO}_3$  und/oder  $\text{WO}_3$  und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Geeignete oxidische Träger für die sauerstoffhaltigen Molybdän- oder Wolframverbindungen oder Gemische solcher Verbindungen als katalytisch aktive Verbindungen enthaltenden Katalysatoren sind z.B. Zirkoniumdioxid, Titandioxid, Hafniumoxid, Yttriumoxid, Eisen(III)oxid, Aluminiumoxid, Zinn(IV)oxid, Siliziumdioxid, Zink-

45

oxid oder Gemische dieser Oxide. Besonders bevorzugt sind Zirkoniumdioxid, Titandioxid und/oder Siliciumdioxid, insbesondere bevorzugt ist Titandioxid.

- 5 Neben den vorstehend genannten Polymerisationskatalysatoren können in dem erfindungsgemäßen Verfahren gewünschtenfalls durch Säurebehandlung aktivierte Schichtsilikate oder Zeolithe als heterogener Katalysator eingesetzt werden. Als Schichtsilikate werden bevorzugt solche der Montmorillonit-Saponit-, Kaolin-Serpentin- oder Palygorskit-Sepiolith-Gruppe, besonders bevorzugt Montmorillonit, Hectorit, Kaolin, Attapulgit oder Sepiolith, wie sie beispielsweise in Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage, F. Euke Verlag 1978, Seiten 739 - 765 beschrieben werden, verwendet.
- 10
- 15 In dem erfindungsgemäßen Verfahren können zum Beispiel solche Montmorillonite eingesetzt werden, wie sie unter der Bezeichnung Tonsil<sup>®</sup>, Terrana<sup>®</sup> oder Granosil<sup>®</sup> oder als Katalysatoren der Typen Tonsil<sup>®</sup> K 10, KSF-O, KO oder KS bei der Firma Süd-Chemie AG, München, erhältlich sind. Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Attapulgitze werden beispielsweise von der Firma Engelhard Corporation, Iselin, USA, unter den Handelsbezeichnungen Attasorb<sup>®</sup> RVM und Attasorb<sup>®</sup> LVM vertrieben.
- 20
- 25 Als Zeolithe wird eine Klasse von Aluminiumhydrosilikaten bezeichnet, die aufgrund ihrer besonderen chemischen Struktur im Kristall dreidimensionale Netzwerke mit definierten Poren und Kanälen ausbildet. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind natürliche oder synthetische Zeolithe geeignet, wobei Zeolithe mit einem
- 30  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 4:1 bis 100:1 bevorzugt, mit einem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis 6:1 bis 90:1 besonders bevorzugt und mit einem  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis 10:1 bis 80:1 insbesondere bevorzugt sind. Die Primärkristallite dieser Zeolithe haben bevorzugt eine Teilchengröße von bis zu 0,5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,1  $\mu\text{m}$  und
- 35 besonders bevorzugt 0,05  $\mu\text{m}$ .

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Zeolithe werden in der sogenannten H-Form eingesetzt. Diese ist dadurch gekennzeichnet, daß im Zeolith azide OH-Gruppen vorliegen. Falls

40 die Zeolithe nicht schon bei ihrer Herstellung in H-Form anfallen, können sie leicht durch Säurebehandlung mit zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder durch thermische Behandlung geeigneter Vorläufer-Zeolithe, die zum Beispiel Ammoniumionen enthalten, beispielsweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 450 bis 600°C, vorzugsweise 500 bis

45 550°C, in die katalytisch aktive H-Form umgewandelt werden.



Die erfindungsgemäß anwendbaren heterogenen Katalysatoren können in Form von Pulver, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form von Zylindern, Kugeln, Ringen, Spiralen oder  
5 Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, wobei der Einsatz als Formkörper im Festbett bevorzugt ist.

Als Monomer kann grundsätzlich jedes beliebige THF eingesetzt  
10 werden. Bevorzugt wird jedoch handelsübliches durch Säurebehandlung, wie beispielsweise in der EP-A 003 112 beschrieben, oder destillativ vorgereinigtes THF eingesetzt.

Als Telogene und/oder Comonomere eignen sich in dem erfindungs-  
15 gemäßen Verfahren gesättigte oder ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte alpha, omega-C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-Diole, Wasser, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, cyclische Ether oder deren Gemische.

20 Als Telogene zur Herstellung von PTHF und THF-Copolymeren dienen bevorzugt Wasser, Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 2-Butin-1,4-diol und Neopentylglykol oder deren Gemische,  
25 wobei Wasser, 1,4-Butandiol und/oder Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton besonders bevorzugt sind. Als Comonomere sind cyclische Ether, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, bevorzugt dreigliedrige, vier- und fünfgliedrige Ringe wie 1,2-Alkylenoxide, zum Beispiel Ethylenoxid  
30 oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane wie 3,3-Dimethyloxetan, die THF-Derivate 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran, geeignet, wobei 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt sind.

35 Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt, wobei ein Telogengehalt von 0,04 bis 17 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, bevorzugt ist. Comonomere werden ebenfalls zweckmäßigerweise gelöst in THF der Polymerisation zugeführt, wobei der Comonomergehalt bis zu 30 mol-%, bevorzugt  
40 20 mol-%, bezogen auf Tetrahydrofuran, betragen kann. Es ist jedoch auch möglich dem Polymerisationsreaktor THF und das Telogen und/oder das Comonomer getrennt zuzuführen. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder  
45 der THF-Copolymere steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder der betreffenden THF-Copolymere. Je nach Telogen-

gehalt der Polymerisationsmischung können PTHF und THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton, bevorzugt von 650 bis 3000 Dalton und insbesondere bevorzugt von 1000 bis 3000 Dalton hergestellt werden.

5

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt bei 25 bis 75 °C, und besonders bevorzugt bei 40 bis 70°C durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation unkritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird.

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

Die Polymerisation kann auch in Gegenwart von Wasserstoff bei Wasserstoffdrucken von 0,1 bis 10 bar durchgeführt werden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt mit all seinen Stufen kontinuierlich betrieben. Es ist jedoch auch möglich die Polymerisationstufe und/oder eine, mehrere oder alle der Aufarbeitungsstufen des erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich zu betreiben, wobei jedoch bevorzugt zumindest die Polymerisation kontinuierlich betrieben wird.

Dabei kann die Umsetzung in herkömmlichen für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranordnungen in Suspensions- oder Festbettfahrweise, beispielsweise in Schlaufenreaktoren oder Rührreaktoren bei Suspensionsfahrweise oder bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren oder Festbettreaktoren ausgeführt werden, wobei die Festbettfahrweise bevorzugt ist.

Zum Betrieb des kontinuierlichen Polymerisationsreaktors oder der Polymerisationsreaktoranordnung kann der Katalysator gewünschtenfalls nach dem Einfüllen in den Reaktor vorbehandelt werden. Als Vorbehandlung des Katalysators kommen beispielsweise das Trocknen mit auf 80-200°C, bevorzugt auf 100 bis 150°C, erwärmten Gasen wie zum Beispiel Luft oder Stickstoff oder die Vorbehandlung mit einem Reduktionsmittel, wie dies in der DE 196 41 481 für die erfindungsgemäß bevorzugten Trägerkatalysatoren, welche als Aktivmasse eine katalytisch aktive Menge mindestens einer sauerstoffhaltigen Molybdän- und/oder Wolframverbindung enthalten, beschrieben ist, in Frage. Selbstverständlich kann der Katalysator jedoch auch ohne Vorbehandlung eingesetzt werden.

## 10

In der bevorzugten Festbettfahrweise kann der Polymerisationsreaktor in Sumpffahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,05 bis 0,8 kg THF/(l.h), bevorzugt 0,1 bis 0,6 kg THF/(l.h) und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,5 kg THF/(l.h), beträgt.

10

Weiterhin kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, das heißt ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, das heißt das den Reaktor verlassende Polymerisationsgemisch wird dabei im Kreislauf betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 50 : 1 und besonders bevorzugt kleiner 40 : 1.

Die Konzentration des alpha, omega-Diols, Wassers, Polytetrahydrofurans mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 700 Dalton oder von deren Gemisch in dem dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) liegt zwischen 0,02 bis 20 mol%, bevorzugt bei 0,05 bis 15 mol%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol%, bezogen auf das eingesetzte THF.

25 Wurde die Polymerisation in Suspensionsfahrweise durchgeführt, ist es zur Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags erforderlich den überwiegenden Teil des Polymerisationskatalysator beispielsweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren vom Polymerisationsgemisch abzutrennen und den erhaltenen Polymerisationsaustrag Aufarbeitungsstufe a) zuzuführen. In der bevorzugten Festbettfahrweise wird der Polymerisationsaustrag direkt Aufarbeitungsstufe a) zugeführt.

Aus dem erhaltenen Polymerisationsaustrag, der überwiegend aus PTHF und/oder THF-Copolymeren, niedermolekularem PTHF und/oder THF-Copolymeren, Wasser, nichtumgesetztem Diol und/oder cyclischem Ether und THF besteht, werden bevorzugt sodann in Aufarbeitungsstufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens die enthaltenen suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte abgetrennt.

Es ist jedoch prinzipiell auch möglich die Abtrennung der suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte erst nach der destillativen Auftrennung des Polymerisationsaustrags in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion, also nach Aufarbeitungsstufe b), durchzuführen,

## 11

wobei in diesem Fall die Abtrennung der Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte bevorzugt nach der ersten Destillationsstufe erfolgt.

- 5 Bei den in Aufarbeitungsstufe a) abgetrennten suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteilen und/oder Katalysatorfolgeprodukten handelt es sich zum Beispiel um feinteiligen, suspendierten oder emulgierten Katalysator-Abrieb, der aus unverändertem Katalysator, dem Katalysator-Träger und/oder der Katalysator-Aktivkomponente besteht. Im Falle der Trägerkatalysatoren aus einem  
10 oxidischen Trägermaterial, die sauerstoffhaltige Molybdän- oder Wolframverbindungen oder Gemische solcher Verbindungen als katalytisch aktive Verbindungen enthalten, handelt es sich demnach um unveränderten Katalysator, um Trägeranteile und/oder die sauerstoffhaltigen Molybdän- oder Wolfram-Aktivkomponenten. Unter Katalysator-Folgeprodukten sind zum Beispiel gelöste Kationen oder  
15 Anionen der Aktivkomponenten, wie z. B. Wolfram- oder Molybdän-Kationen, oder Molybdat- oder Wolframat-Anionen zu verstehen. Im Falle von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionentauschern wie  
20 Nafion® kann es sich um Fluoridionen und/oder Sulfonsäuren, im Fall von sulfatdotierten Metalloxiden um Schwefelsäure und/oder Metall-Kationen oder -Anionen handeln.

- Obwohl die Menge an derartigen Katalysator-Anteilen und/oder Katalysator-Folgeprodukten gering ist und in der Regel 0,1 Gew.-%,   
25 im allgemeinen 0,01 Gew.-%, bezogen auf den Polymerisations-Austrag, nicht übersteigt, wurde erfindungsgemäß erkannt, daß sie abgetrennt werden müssen. Sie würden sonst nach der Abtrennung von nicht umgesetztem THF im PTHF verbleiben und die Kennzahlen  
30 und damit auch die Eigenschaften des PTHF verändern.

- Die Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte aus dem Polymerisationsaustrag kann durch Filtration, wie zum Beispiel Ultrafiltration, Adsorption an festen Adsorptionsmitteln und/oder mit Hilfe von Ionentauschern erfolgen wobei  
35 Filtration und Adsorption an festen Adsorptionsmitteln bevorzugt ist.

- Die Adsorption an den genannten festen Adsorptionsmittel kann auch  
40 mit einer Neutralisation des Polymerisationsaustrags mit Säuren oder Basen kombiniert werden.

- Die Adsorption erfolgt bevorzugt an Aktivkohle und/oder Metalloxiden und/oder Ionentauschern bei Temperaturen von 25 bis 75 °C,   
45 bevorzugt bei 30 °C bis 70 °C. Besonders bevorzugt erfolgt die Abtrennung in Aufarbeitungsstufe a) an Ionenaustauschern und/oder Aktivkohle. Als Metalloxide finden bevorzugt Natrium-

## 12

hydroxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Lanthanoxid und/oder Calciumoxid Verwendung.

Geignete Aktivkohle kann beispielsweise von der Firma Merck, Darmstadt oder in Form des Handelsproduktes Aktivkohle Typ CPG UF 8x30 von der Firma Chemvicon Carbon bezogen werden.

Geeignete Ionentauscher sind beispielsweise Anionentauscher wie das Handelsprodukt Lewatit<sup>®</sup> MP 600, der von der Firma Bayer AG, Leverkusen, bezogen werden kann, gemischte Ionentauscher wie zum Beispiel das Handelsprodukt Serdolit<sup>®</sup>, das von der Firma Serva, Heidelberg bezogen werden kann, oder Molekularsiebe mit Porengrößen von 3 bis 10 Å.

Die erfindungsgemäße Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Adsorption an festen Adsorptionsmitteln wird bevorzugt im Festbett bei einer Belastung von im allgemeinen 0,2 bis 5 kg/(l\*h), insbesondere 0,4 bis 4 kg/(l\*h) (kg Polymerisationsaustrag pro l Adsorptionsmittel pro Stunde), verwendet.

Die Aufarbeitungsstufe b) kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich betrieben werden. Sie dient der weitgehenden bis vollständigen destillativen Abtrennung des nichtumgesetzten Tetrahydrofurans von PTHF bzw. von den THF-Copolymeren. Die THF-Abtrennung in der Aufarbeitungsstufe b) kann prinzipiell in einer Destillationsstufe, bevorzugt jedoch in mehreren, bevorzugt zwei oder drei Destillationsstufen durchgeführt werden, wobei man vorteilhaft bei unterschiedlichen Drücken arbeitet.

Die Ausgestaltung der Aufarbeitungsstufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist abhängig vom Telogen, das in der Polymerisation verwendet wird. Je nach Trennaufgabe kommen als Destillationsapparate geeignete Kolonnen oder Verdampfer wie z.B. Fallfilmverdampfer oder Dünnschichtverdampfer in Frage. Vorteilhaft können auch Trennblechkolonnen eingesetzt werden.

Für den Einsatz von THF und Wasser als Telogen in der Polymerisation sind mögliche Aufarbeitungsvarianten der Stufe b) im folgenden näher erläutert.

Die Abtrennung der Hauptmenge an nicht-umgesetztem THF bei Normaldruck wird in einer kontinuierlich betriebenen Destillationskolonne durchgeführt. Hierzu wird der mit Wasser als Telogen in Aufarbeitungsstufe a) erhaltene katalysatorfreie Polymerisationsaustrag, der einen Polymergehalt von üblicherweise 2 bis 25 % und

Wassergehalte von max. ca. 300 ppm Wasser enthält, über einen seitlichen Zulauf in eine Destillationkolonne gefahren. Bei einer Kopftemperatur von 66 bis 67°C und einer Sumpftemperatur von 100 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 180°C, wird die Hauptmenge an Wasser  
5 im Gemisch mit Tetrahydrofuran über Kopf abdestilliert. Die als Destillat anfallende Tetrahydrofuranfraktion wird kondensiert und anschließend ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt. Das im Sumpf der Kolonne als Destillationsrückstand anfallende THF/PTHF-Gemisch enthält je nach gewählter Sumpf-  
10 temperatur ca. 2 bis 20 Gew.-% THF und üblicherweise bis max. ca. 300 ppm Wasser, jeweils bezogen auf das THF/PTHF-Gemisch.

Alternativ kann die Abtrennung der Hauptmenge an nicht-umgesetztem THF bei Normaldruck auch in einem Dünnschichtverdampfer,  
15 bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer mit Umlauf durchgeführt werden, der bei 100 bis 200°C, bevorzugt 120 - 180°C betrieben wird. Die Zusammensetzung der als Destillat anfallenden Tetrahydrofuranfraktion und des als Destillationsrückstand anfallenden THF/PTHF-Gemischs entspricht der oben beschriebenen.

20 Der aus der ersten Destillationsstufe anfallende Destillationsrückstand wird anschließend im Vakuum bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer bei 120 bis 160 °C, insbesondere ca. 130 °C und 50 bis 200 mbar, insbesondere 70 bis 150 mbar weitgehend vollständig  
25 von Restmengen an Tetrahydrofuran befreit. Die hierbei als Destillat anfallende THF-Fraktion, die überwiegend aus THF besteht, kann ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden.

30 Für den Einsatz von THF und Diolen als Telogenen in der Polymerisation kommen folgende Aufarbeitungsvarianten der Stufe b) in Frage. Es wurde erfindungsgemäß erkannt, dass der Wassergehalt des Polymerisationsaustrags bei Einsatz von Diolen als Telogene in der Polymerisation üblicherweise höher ist, als der Wasserge-  
35 halt des Feeds. In den Aufarbeitungsvarianten sind daher Ausschleusungsmöglichkeiten für Wasser berücksichtigt.

Die Abtrennung der Hauptmenge an nicht-umgesetztem THF bei Normaldruck und Ausschleusung der Hauptmenge Wasser kann in einer  
40 kontinuierlich betriebenen Destillationskolonne, bevorzugt in einer Trennblechkolonne durchgeführt werden. Hierzu wird der mit Diolen als Telogene in Aufarbeitungsstufe a) erhaltene katalysatorfreie Polymerisationsaustrag, der einen Polymergehalt von üblicherweise 2 bis 25 % und Wassergehalte von max. ca. 500  
45 ppm enthält, über einen seitlichen Zulauf in eine Destillationkolonne gefahren. Bei einer Kopftemperatur von ca. 66 bis 67°C und einer Sumpftemperatur von 100 bis 200 °C, bevorzugt 120 bis 180°C

## 14

erfolgt in der Kolonne eine Auftrennung des katalysatorfreien Polymerisationsaustrags in ein THF-Wasser-Gemisch als Kopfprodukt, das die Hauptmenge an Wasser in einer Konzentration von max. ca. 5 % enthält. Im Seitenabzug fällt eine THF-Fraktion, die 5 die Hauptmenge an THF enthält, weitgehend wasserfrei ist und im allgemeinen weniger als 100 ppm, bevorzugt < 50 ppm Wasser enthält, und daher ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden kann. Als Destillationsrückstand fällt im Sumpf der Kolonne ein THF/PTHF-Gemisch an, das je nach gewählter Sumpftemperatur ca. 2 bis 20 Gew.-% THF enthält und einen Wassergehalt 10 von max. ca. 100 ppm aufweist.

Alternativ kann die Abtrennung der Hauptmenge an nicht-umgesetztem THF bei Normaldruck auch in einem Dünnschichtverdampfer, 15 bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer mit Umlauf durchgeführt werden, der bei 100 bis 200°C, bevorzugt 120 - 180°C betrieben wird. Der unter a) erhaltene katalysatorfreie Polymerisationsaustrag wird hierbei in eine wasserenthaltende THF-Fraktion als Destillat und ein THF/Diol/PTHF-Gemisch als Destillationsrückstand 20 getrennt. Die wasserenthaltende THF-Fraktion kann anschließend in einer Destillationskolonne bevorzugt bei Normaldruck und bei ca. 63 bis 65°C Kopf-temperatur und ca. 70°C Sumpftemperatur in ein THF/Wasser-Gemisch mit einem max. Wassergehalt von ca. 5 % als Destillat und eine weitgehend wasserfreie Tetrahydrofuran-Fraktion 25 als Destillationsrückstand, als Sumpf- oder Seitenabzug der Kolonne getrennt werden. Diese weitgehend wasserfreie THF-Fraktion kann ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden.

30 Das nach der jeweils ersten Destillationsstufe als Destillationsrückstand anfallende THF/Diol/PTHF-Gemisch wird anschließend im Vakuum bevorzugt in einem Fallfilmverdampfer bei 120 bis 160 °C, insbesondere ca. 130 °C und 50 bis 200 mbar, insbesondere 70 bis 150 mbar weitgehend vollständig von Rest-Mengen an Tetrahydro- 35 furan befreit. Die hierbei als Destillat anfallende THF-Fraktion, die überwiegend aus THF besteht und je nach Dampfdruck der eingesetzten Dirole noch geringe Diol-Mengen aufweisen kann, kann ganz oder teilweise in die Polymerisation zurückgeführt werden.

40 Es ist weiterhin gewünschtenfalls möglich, den Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) vor der Überführung in Aufarbeitungsstufe c) mit Alkanen, wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan oder Octan, zu extrahieren wie dies in der EP-A 153 794 beschrieben ist, um den Gehalt an cyclischen Oligomeren zu reduzieren. 45

## 15

In Aufarbeitungsstufe c) wird aus dem Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) sodann in mindestens einer weiteren Destillationsstufe bei einem Druck von 0,1 bis 50 mbar, bevorzugt 0,1 bis 10 mbar, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 mbar, und einer Temperatur von 180 bis 280 °C, bevorzugt 200 bis 250 °C, besonders bevorzugt 230 bis 250 °C niedermolekulares Polytetrahydrofuran oder niedermolekulare Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt und Polytetrahydrofuran oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen. Üblicherweise werden unter den Destillationsbedingungen die als Telogene eingesetzten Dirole praktisch vollständig vom Wertprodukt abdestilliert. Als Destillationsapparate können einfache Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallschichtverdampfer oder Kurzwegdestillationsapparaturen eingesetzt werden.

Das niedermolekulare Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymer eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton enthaltende Destillat der Aufarbeitungsstufe c) kann gewünschtenfalls ganz oder teilweise in den Polymerisation zugeführt werden.

Als Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe c) wird PTHF und/oder die THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 5000 Dalton erhalten.

## Beispiele

Die Erfindung wird im weiteren anhand von Beispielen sowie unter Bezugnahme auf eine Zeichnung näher erläutert. Abbildung 1 (Abb. 1) zeigt eine schematische Darstellung der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

## Molekulargewichtsbestimmung

Das mittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des erhaltenen PTHF wurde durch Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt und ist definiert durch die Gleichung

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i),$$

in der  $c_i$  für die Konzentration der einzelnen Polymerspezies  $i$  im erhaltenen Polymergemisch steht und in der  $M_i$  das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspezies  $i$  bedeutet.



## 16

Die Dispersität D als Maß für die Molekulargewichtsverteilung der gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurde aus dem Verhältnis von Gewichtsmittel des Molekulargewichts ( $M_w$ ) und Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) nach der Gleichung

5

$$D = M_w / M_n$$

errechnet.  $M_w$  und  $M_n$  wurden mittels GPC bestimmt, wobei ein standardisiertes PTHF zur Eichung verwendet wurde. Aus den erhaltenen 10 Chromatogrammen wurde das Zahlenmittel  $M_n$  nach der Gleichung

$$M_n = \sum c_i / \sum (c_i / M_i)$$

und das Gewichtsmittel  $M_w$  nach der Gleichung

15

$$M_w = (\sum (c_i * M_i)) / \sum c_i$$

berechnet, in der  $c_i$  für die Konzentration der einzelnen Polymer-species  $i$  im erhaltenen Polymergemisch steht und in der  $M_i$  das Molekulargewicht der einzelnen Polymerspecies  $i$  bedeutet. 20

#### Bestimmung der Farbzahl

Die Bestimmung der Farbzahl wird in den Normen DIN 53409 und 25 ASTM-D-1209 beschrieben.

#### Beispiel 1: Herstellung des Katalysators

Der Katalysator wurde hergestellt durch Zugabe von 124,7 kg 30 Titandioxid (Wassergehalt von 23,3 Gew.-%), 25,5 kg Wolframsäure ( $H_2WO_4$ ) und 6,0 kg Weinsäure zu einer Lösung von 146 kg 87%iger Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) in 45,5 kg Wasser. Diese Mischung wurde 0,5 Stunden gekollert, in Strängen von 4,5 mm Durchmesser extrudiert und 2h bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator 3 35 h bei 690°C calciniert. Der Katalysator hatte einen Wolframgehalt, berechnet als Wolframtrioxid, von 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Beispiele 2 bis 4: Einstufige kontinuierliche Herstellung von 40 PTHF 1800, PTHF 2000 und PTHF 2900

Die Versuchsdurchführung der Beispiele 2, 3 und 4 erfolgte nach dem in Abb. 1 dargestellten Schema. Alle Verfahrensschritte wurden mit  $N_2$  als Schutzgas durchgeführt.

45

## 17

## Beispiel 2

Bei 60 °C wurden kontinuierlich 7 kg 1,4-Butandiol-haltiges THF (Feed) pro Stunde über 28 kg des nach Beispiel 1 hergestellten WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Katalysators, der als Festbett in einem 30 l-Rohrreaktor angeordnet war, geleitet. Der Feed enthielt 0,36 Gew.-% 1,4-Butandiol, entsprechend einer 1,4-Butandiolzufuhr von 25 g/h, und ca. 40 ppm Wasser. Der Reaktor wurde in Sumpffahrweise mit Umlauf bei einem Umlauf/Zulauf-Verhältnis von 100 : 1 betrieben.

10 Der Reaktionsaustrag des Polymerisationsreaktors wurde bei 60 °C und einer Belastung von 2,8 kg Feed /(l \* h) über Aktivkohle (Chemviron Carbon; Typ CPG UF 8 x 30) geleitet, die in einem 2,5 l-Behälter als Festbett angeordnet war. Das Aktivkohle-behandelte 15 Gemisch wurde anschließend in eine Destillationskolonne mit 32 theoretischen Trennstufen über einen seitlichen Zulauf geleitet. Bei einer Sumpftemperatur von 115 °C und einem Druck von 1100 mbar wurde über Kopf der Kolonne pro Stunde 0,08 kg eines THF/Wassergemischs mit einem Wassergehalt von ca. 2 Gew.-% abgetrennt. Über 20 den Seitenabzug der Kolonne wurden pro Stunde 6,5 kg einer THF-Fraktion entnommen, die einen Wassergehalt von 40 ppm aufwies und die in Polymerisationsstufe zurückgeführt wurde. Aus dem Sumpf der Kolonne wurde pro Stunde 0,42 kg Produkt entnommen, das anschließend in einem Fallfilmverdampfer überführt wurde. Bei 140 °C 25 und 100 mbar wurden pro Stunde 0,04 kg Rest-THF abdestilliert. Zur Abtrennung von niedermolekularem PTHF wurden pro Stunde 0,38 kg Sumpfausstrag der Vakuumdestillation in eine Kurzwegdestillationsapparatur gefahren, in der bei 230°C und 1 mbar Druck pro Stunde 0,04 kg niedermolekulares PTHF der Molmasse 250 30 destillativ abgetrennt wurde. Es wurden pro Stunde 0,34 kg PTHF eines mittleren Molekulargewichts  $M_n$  von 2050 erhalten, das eine Dispersität D von 2,0 und eine Farbzahl von 3 APHA aufwies. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 11,3 g PTHF 2050/(l\*h). Der THF-Umsatz betrug 4,9 %.

35

## Beispiel 3

Die Reaktionsbedingungen von Beispiel 2 wurden beibehalten, die in der Polymerisation pro Stunde zugeführte Butandiol-Menge wurde 40 jedoch von 25 g auf 21,9 g verringert. Nach Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags wie in Beispiel 2 beschrieben wurde PTHF eines mittleren Molekulargewichts  $M_n$  2900, einer Dispersität D von 2,3 und einer Farbzahl von 5 APHA erhalten. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 18,6 g PTHF 2900/(l\*h), der THF-Umsatz betrug 7,8 %.

45

## Beispiel 4

Die Bedingungen von Beispiel 2 wurden beibehalten, die pro Stunde zurückgeführte Butandiol-Menge wurde jedoch auf 27 g erhöht. Nach 5 Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags wie in Beispiel 2 beschrieben wurde PTHF eines mittleren Molekulargewichts  $M_n$  1810, einer Dispersität D von 1,9 und einer Farbzahl von 6 APHA erhalten. Die erzielte Raum-Zeit-Ausbeute betrug 10,3 g PTHF 1810/(l\*h), der THF-Umsatz 4,0 %.

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polytetrahydrofuran  
5 und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran an einem sauren heterogenen Katalysator in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers aus der Gruppe der alpha, omega-Diole, Wasser, Polytetra-  
10 hydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton und/oder der cyclischen Ether, dadurch gekennzeichnet, dass
  - a) die im Polymerisationsaustrag enthaltenen suspendierten und/oder gelösten Katalysatoranteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte abgetrennt werden,  
15
  - b) aus dem erhaltenen katalysatorfreien Polymerisationsaustrag in mindestens einer Destillationsstufe eine Auftrennung in einen das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand und mindestens eine Tetrahydrofuranfraktion durchgeführt wird und die Tetrahydrofuranfraktion zumindest teilweise in die Polymerisation zurückführt wird und  
20
  - c) aus dem Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) niedermolekulares Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton abgetrennt werden und Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymeren eines  
25 mittleren Molekulargewichts von 650 bis 5000 Dalton gewonnen werden.  
30
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Aufarbeitungsstufe a) die Abtrennung durch Filtration,  
35 Adsorption an festen Adsorptionsmitteln und/oder mit Hilfe von Ionentauschern erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Aufarbeitungsstufe a) die Adsorption an Aktivkohle und/oder  
40 Metalloxide, und/oder Ionentauschern bei Temperaturen von 25 bis 75°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Aufarbeitungsstufe a) an Natriumhydroxid, Aluminiumoxid,  
45 Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Lanthanoxid und/oder Calciumoxid adsorbiert wird.

## 20

5. Verfahren nach Anspruche 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftrennung des Polymerisationsprodukts in Aufarbeitungsstufe b) in zwei Destillationstufen durchgeführt wird.
- 5 6. Verfahren der Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Polymerisationsprodukt enthaltenden Destillationsrückstand der Aufarbeitungsstufe b) vor der Überführung in Aufarbeitungsstufe c) mit Alkanen extrahiert wird.
- 10 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Aufarbeitungsstufe c) abgetrennte niedermolekulare Polytetrahydrofuran und/oder Tetrahydrofuran-Copolymere eines mittleren Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton zumindest teilweise in die Polymerisation zurückführt
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mit all seinen Stufen kontinuierlich durchgeführt wird.

20

25

30

35

40

45

1/1

